

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES  
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
26. Februar 2004 (26.02.2004)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
WO 2004/016624 A3

(51) Internationale Patentklassifikation<sup>7</sup>: C01B 31/02

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/DE2003/002501

(22) Internationales Anmeldedatum:  
21. Juli 2003 (21.07.2003)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:  
102 33 566.4 22. Juli 2002 (22.07.2002) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): LEIBNIZ-INSTITUT FÜR FESTKÖRPER- UND WERKSTOFFFORSCHUNG DRESDEN E.V. [DE/DE]; Helmholtzstrasse 20, 01069 Dresden (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): DUNSCH, Lothar [DE/DE]; Voglerstrasse 23, 01277 Dresden (DE). GEORGI, Petra [DE/DE]; Böhmische Strasse, 01099 Dresden (DE). ZIEGS, Frank [DE/DE]; Albert-Schweitzer-Strasse 10, 01187 Dresden (DE). ZÖLLER, Heidi [DE/DE]; Grossglockner Strasse 5, 01279 Dresden (DE).

(74) Anwalt: RAUSCHENBACH, Dieter; Bienertstrasse 15, 01187 Dresden (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (regional): ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

- mit internationalem Recherchenbericht
- vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen eintreffen

(88) Veröffentlichungsdatum des internationalen Recherchenberichts: 21. Mai 2004

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: METHOD FOR THE PRODUCTION OF ENDOHEDRAL FULLERENES

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG ENDOHEDRALER FULLERENE

(57) Abstract: The invention relates to a method for the production of endohedral fullerenes in an arc reactor, by the evaporation of graphite electrodes. The aim of the invention is to achieve a method for the production of endohedral fullerenes in an arc reactor by the evaporation of graphite electrodes by means of which the yield of fullerenes may be significantly improved. Said method is characterised in that the evaporation is carried out in an atmosphere comprising a reactive gas component with at least two elements in an inert gas or an inert gas mixture. A very high fullerene yield of 50 to 95 % of endohedral M<sub>3</sub>N cluster fullerenes as main product is advantageously achieved using said method. The method may be carried out simply with little complication and gives reproducible results. Fullerenes produced as above can be applied for example as contrast agents for medical investigations.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung endohedraler Fullerene in einem Lichtbogenreaktor durch Abbrennen von Graphitelektroden. Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur Herstellung endohedraler Fullerene in einem Lichtbogenreaktor durch Abbrennen von Graphitelektroden zu schaffen, mit dem es möglich ist, die Fullerenausbeute wesentlich zu erhöhen. Das erfindungsgemäße Verfahren ist dadurch gekennzeichnet, dass das Abbrennen in einer Atmosphäre durchgeführt wird, die in einem Inertgas oder Inertgasgemisch eine aus mindestens zwei Elementen bestehende reaktive Gaskomponente enthält. Mit dem Verfahren wird in vorteilhafter Weise eine sehr hohe Fullerenausbeute von 50 bis 95% an endohedralem M<sub>3</sub>N-Cluster-Fulleren als Hauptprodukt erreicht. Das Verfahren ist mit geringem Aufwand und in einfacher Weise durchführbar und führt zu reproduzierbaren Ergebnissen. Die auf diese Weise hergestellten Fullerene können beispielsweise als Kontrastmittel für medizinische Untersuchungen eingesetzt werden.

WO 2004/016624 A3

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.

PCT/DE 03/02501

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C01B31/02

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C01B

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

WPI Data, PAJ, INSPEC, COMPENDEX, CHEM ABS Data, EPO-Internal

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category * | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages  | Relevant to claim No. |
|------------|---|-----------------------|
| X          | US 6 303 760 B1 (DORN HARRY C ET AL)<br>16 October 2001 (2001-10-16)<br>cited in the application<br>column 5, line 51 - line 58   | 1-3,7,8               |
| A          |   | 4-6                   |
| A          | STEVENSON S ET AL: "Small-bandgap<br>endohedral metallofullerenes in high yield<br>and purity"<br>NATURE, 2 SEPT. 1999, MACMILLAN MAGAZINES,<br>UK,<br>vol. 401, no. 6748, pages 55-57,<br>XP002262357<br>ISSN: 0028-0836<br>the whole document | 1                     |

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.☒ Patent family members are listed in annex.

## \* Special categories of cited documents:

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*E\* earlier document but published on or after the international filing date
- \*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- \*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- \*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- \*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- \*&\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

21 November 2003

Date of mailing of the international search report

05/04/2004

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Rigondaud, B

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Publication No  
PCT/DE 03/02501

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category * | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages   | Relevant to claim No. |
|------------|--|-----------------------|
| A          | <p>DATABASE CA 'Online!<br/>CHEMICAL ABSTRACTS SERVICE, COLUMBUS,<br/>OHIO, US;<br/>FENG, LAI ET AL: "Isolation and<br/>characterization of the endohedral<br/>metallofullerene Tb3N@C8"<br/>retrieved from STN<br/>Database accession no. 137:209802 CA<br/>XP002262359<br/>abstract<br/>&amp; GAODENG XUEXIAO HUAXUE XUEBAO (2002),<br/>23(6), 996-998,<br/>2002,</p> <p>---</p> | 1                     |
| A          | <p>TAGMATARCHIS NIKOS ET AL: "Isolation and<br/>spectroscopic study of a series of mono-<br/>and dierbium endohedral C82 and C84<br/>metallofullerenes"<br/>J PHYS CHEM B; JOURNAL OF PHYSICAL<br/>CHEMISTRY B NOV 2000 ACS, WASHINGTON, DC,<br/>USA,<br/>vol. 104, no. 47, November 2000 (2000-11),<br/>pages 11010-11012, XP002262358<br/>-----</p>                              |                       |

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/DE 03/02501

| Patent document<br>cited in search report | Publication<br>date | Patent family<br>member(s) | Publication<br>date |
|---|---------------------|----------------------------|---------------------|
| US 6303760                                | B1                  | 16-10-2001                 | NONE                |

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES  
IPK 7 C01B31/02

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)  
IPK 7 C01B

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

WPI Data, PAJ, INSPEC, COMPENDEX, CHEM ABS Data, EPO-Internal

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

| Kategorie* | Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile   | Betr. Anspruch Nr. |
|------------|--|--------------------|
| X          | US 6 303 760 B1 (DORN HARRY C ET AL)<br>16. Oktober 2001 (2001-10-16)<br>in der Anmeldung erwähnt<br>Spalte 5, Zeile 51 - Zeile 58   | 1-3,7,8            |
| A          | ---  | 4-6                |
| A          | STEVENSON S ET AL: "Small-bandgap<br>endohedral metallofullerenes in high yield<br>and purity"<br>NATURE, 2 SEPT. 1999, MACMILLAN MAGAZINES,<br>UK,<br>Bd. 401, Nr. 6748, Seiten 55-57,<br>XP002262357<br>ISSN: 0028-0836<br>das ganze Dokument<br>--- | 1                  |
|            | ---<br>-/--  |                    |



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

\*A\* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

\*E\* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

\*L\* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

\*O\* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

\*P\* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

\*T\* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

\*X\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

\*Y\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

\*Z\* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

21. November 2003

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

05/04/2004

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde  
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Rigondaud, B

## C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

| Kategorie* | Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile   | Betr. Anspruch Nr. |
|------------|--|--------------------|
| A          | <p>DATABASE CA 'Online!<br/>CHEMICAL ABSTRACTS SERVICE, COLUMBUS,<br/>OHIO, US;<br/>FENG, LAI ET AL: "Isolation and<br/>characterization of the endohedral<br/>metallofullerene Tb<sub>3</sub>N@C<sub>8</sub>"<br/>retrieved from STN<br/>Database accession no. 137:209802 CA<br/>XP002262359<br/>Zusammenfassung<br/>&amp; GAODENG XUEXIAO HUAXUE XUEBAO (2002),<br/>23(6), 996-998,<br/>2002,</p> <p>----</p> | 1                  |
| A          | <p>TAGMATARCHIS NIKOS ET AL: "Isolation and<br/>spectroscopic study of a series of mono-<br/>and dierbium endohedral C<sub>82</sub> and C<sub>84</sub><br/>metallofullerenes"<br/>J PHYS CHEM B; JOURNAL OF PHYSICAL<br/>CHEMISTRY B NOV 2000 ACS, WASHINGTON, DC,<br/>USA,<br/>Bd. 104, Nr. 47, November 2000 (2000-11),<br/>Seiten 11010-11012, XP002262358</p> <p>-----</p>                                   |                    |

# INTERNATIONALE RESEARCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zu derselben Patentfamilie gehören

Internationales Patentzeichen

PCT/DE 03/02501

Im Recherchenbericht  
angeführtes Patentdokument

Datum der  
Veröffentlichung

Mitglied(er) der  
Patentfamilie

Datum der  
Veröffentlichung

US 6303760

B1

16-10-2001

KEINE